©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Wien

Neue Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten und anderen Mineralien IV.

Von Herbert Haberlandt

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Dezember 1949)

Fluorit.

In Ergänzung und Ausbau früherer Untersuchungen[1] wurden eine Reihe neuer Beobachtungen im filtrierten ultravioletten Licht einer Quarzquecksilberlampe bei verschiedenen Mineralien gemacht, wobei sich als eines der dankbarsten Mineralien der schon wiederholt untersuchte Fluorit erwies. In früheren Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß pegmatitische Fluoritvorkommen fast ausnahmslos eine gelbgrüne Tieftemperaturfluoreszenz erkennen lassen, die einer Beimengung von zweiwertigem Ytterbium zugeschrieben werden kann, während hydrothermale Fluorite auf Erzlagerstätten zumeist eine lavendelblaue Tieftemperaturfluoreszenz, entsprechend einer hellblauen Fluoreszenz bei gewöhnlicher Temperatur, zeigen, die durch einen Gehalt an zweiwertigem Europium bewirkt wird. Fluoritvorkommen auf alpinen Klüften zeigen nun bemerkenswerterweise in Analogie zu den pegmatitischen Fluoriten fast ausschließlich die gelbgrüne Tieftemperaturfluoreszenz und einen entsprechenden Ytterbiumgehalt. Auf Grund gründlicher Begehungen im Gebiet von Badgastein wurden eine Reihe dortiger Fluorite aufgesammelt und in bezug auf ihre Fluoreszenz geprüft. Die umseitige Tabelle ergibt die Ergebnisse.

Bemerkenswert erscheint mir in dieser Zusammenstellung das Herausfallen der Tieftemperaturfluoreszenz bei dem Fluoriten Nr. 6 aus dem Syenitgneis, der auch auf Grund der Thermolumineszenz

[1] Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten und anderen Mineralien I—III. Wiener Sitz.Ber., Math.-naturw. Kl. II a, **143** (1934—1937).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Nr.	Farbe	Kristallform	Paragenese und Nebengestein	Fluoreszenz bei Zimmertemp.	Fluoreszenz bei fl. Luft
1	farblos	(100)	auf Granitgneis	mattblau	hellgelbgrün
2a 2b	blaßgrün	(100)	auf Granitgneis in Klüften		
3	fast farblos	(111)	mit Quarz, Desmin usw. im aplitischen Gneis		schwach gelbgrün
4	grünlich	(111)	mit Kalkspat und Desmin in Gneisklüften	deutlich blau	hellgelbgrün
5		(111)	mit Desmin in Gneisklüften	blau	gelbgrün zonar, außen z. T. lavendel
6		?	mit Rauchquarz, rötlichem Kalkspat, Eisenglanz im Syenitgneis!	hellblau	lavendel!
7	violett	(100)	mit Adular, Chlorit im Syenitgneis	dumpfblau	fast unverändert

Thermolumineszenz der obenerwähnten Proben:

Nr. 2a. Thermolumineszenz: Zonar untere Hälfte: bläulich bis violett, obere Hälfte: gelblichlila.
Seltene Erdlinien im Rot, Gelb und Blau (Samarium, Dysprosium) nach Radiumbestrahlung im Rot, Grün und Blau (auch Terbium?). Zunächst grünlich, später gelblichlila.

„ 4. Thermolumineszenz: Zunächst bläulich, dann gelblichlila. Seltene Erdlinien im Rot, Grün und Blau (Samarium, Terbium, Dysprosium).

5. Thermolumineszenz: Zunächst gelbgrün mit Seltenen Erdlinien im Gelb (Dysprosium), später gelblichlila mit Seltenen Erdlinien im Rot, Grün und Blau.

6. Zunächst orangegelb! Mit Linien im Gelb (Dysprosium). Dann gelblichlila mit Seltenen Erdlinien im Rot, Grün und Blau.

Tabelle der Fundorte:

Nr. 1. „Schwarze Wand“ an der Bahnstrecke bei Badgastein.
2a. „Sophienquelle“, Badgastein. Aus der Sammlung Quellinspektor Knett.
2b. Neubaufläche „Hotel Austria“, Badgastein.
3. Steinbruch bei der Haltestelle Böckstein.
4. Radhausbergunterbaustollen. — Hauptstollen zwischen 1500 und 1700 m Stollenlänge.
5. Steinbruch beim Goldbergbau Naßfeld.
6. In der Nähe des Bärenfalles am Weg ins Naßfeld.
7. Romatenberg. Hinterstes Weißenbachtal.

mehr basische Seltene Erden (Eropium, Samarium, auch Dysprosium) zu enthalten scheint.

Sonst zeigen auch die „hydrothermalen" Fluorite dieser Gegend (Nr. 5) deutlich hellgelbgrüne Tieftemperaturfluoreszenz, kurz alle Fluoritproben aus dem Granitgneis.

Von ausländischen Fundorten möchte ich erwähnen, daß ein Fluorit von blaßvioletter Färbung aus der Arsenkiesgrube Boliden in Schweden[2] mit dumpfblauer Fluoreszenz bei Zimmertemperatur ein grünes Ytterbiumleuchten bei Tieftemperatur erkennen läßt.

Von anderen bemerkenswerten Vorkommen ist zu sagen, daß ein schön grüner Fluorit (100) auf Quarzporphyr von Kreuznach (an der Hardt) bei Zimmertemperatur hellblau, bei Tieftemperatur hellgrün leuchtet. Dagegen leuchtet ein rosavioletter Fluorit in Paragenese mit Sodalith aus dem Syenitpegmatit von Laven, Norwegen, bei Zimmertemperatur hellblau und bei Tieftemperatur weißlich, während seine Thermolumineszenz im Naturzustand blauviolett ist, nach Radiumbestrahlung hellblaugrün (Mangan), später hellblau (Europium). Von Zinnwald und von Joachimstal kommen neben Fluoriten mit gelblichgrüner Tieftemperaturfluoreszenz auch solche mit lila Tieftemperaturfluoreszenz vor, und zwar zonare Würfel von violetter Färbung aus Schlaggenwald und blaßgrüner Fluorit um Scheelit herum, während ein derber, farbloser Fluorit mit Scheelit von Kamenskwirka, Baiowska (Ural) in flüssiger Luft hellgelbgrün im filtrierten Ultraviolett leuchtet. Lavendel leuchten noch die Fluorite von der Fürstenzeche bei Lamm und von Bergheim-Elsaß (100)[3]. Folgende Fluoritvorkommen erscheinen bei Tieftemperatur fast unverändert:

Farblos, derb von Stripasen, Schweden (in Quarz). Zimmertemperaturfluoreszenz: blau.
derb, von Yxskjö, Schweden (mit Scheelit und Granat). Zimmertemperaturfluoreszenz: fast unmerklich.
Würfel im Marmor von Carrara (mit Bergkristall). Zimmertemperaturfluoreszenz: blaßrosa.
bis rosalila auf Kalk von St. Michael im Lungau: Zimmertemperaturfluoreszenz: rosa.
Blaßviolett im Kalk, rötliche Fluoreszenz, vom Radstädter Tauern[4].

[2] Diesen Fluorit verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Herrn Professor Quencel und Fr. Gavonne Laurent (Stockholm).

[3] Die hydrothermalen Schweizer Fluorite mit Schwerspat und Sulfiden von Goppenstein und Trachsellauenen zeigen ebenfalls eine blaue Fluoreszenz mit einem Farbumschlag in Lavendel bei Tieftemperatur. Hellblau bei Zimmertemperatur leuchtet ein Fluorit von Nordmarken (Skarnbildung) mit einem Europium-Leuchten auch bei Tieftemperatur.

[4] Eine ähnliche rötliche Fluoreszenz fand ich beim Fluorit von Alland (N.-Österr.). Sie ist durch zweiwertiges Samarium bewirkt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Farblose Würfel mit Zinkblende und Bleiglanz auf Wettersteinkalk in Bleiberg-Kreuth (Kärnten). Zimmertemperaturfluoreszenz: fast keine, zum Teil hellweißlichgelb-zonar (Kohlenwasserstoffe).

Der zuletzt angegebene Fluorit zeigt bei der fluoreszenzmikroskopischen Untersuchung sowohl im auffallenden als auch im durchfallenden Licht weißlichgelbe bis goldgelbe Einlagerungen von zumeist rundlicher tropfenförmiger Gestalt parallel (100) angeordnet, die mit größter Wahrscheinlichkeit Kohlenwasserstoffen zuzuschreiben sind. Solche Kohlenwasserstoffe wurden bereits in einer früheren Abhandlung[5] von mir bei den folgenden Fluoritvorkommen beschrieben: Braungelbe Würfel auf Kalk von Riedlingen bei Kandern (Baden), farblose Würfel auf Bleiglanz in Karbonkalk von Derbyshire, England, fast farblose Spaltstücke von Marion in Kentucky (USA.), sattbraun gefärbte Würfel mit Cölestin von Clay Center in Ohio (USA.). Außerdem sind mir in letzter Zeit noch zwei weitere Fundorte bekanntgeworden, und zwar: Gelbliche bis lila gefärbte Würfel mit Kalkspat von Rosiclaire, Illinois, und farblose Würfel mit Kalkspat vom Petersberg bei Budapest. Alle diese Vorkommen zeichnen sich dadurch aus, daß sie in Kalken liegen, die verschiedenen Alters (Karbon-Trias) sein können. Allen diesen Vorkommen ist eine Entstehung gemeinsam, die fern von einem Magmaherd, der unsichtbar ist, als telehydrothermal bezeichnet werden kann. Es lassen sich in bezug auf Lumineszenz, unter Berücksichtigung der Bildungsweise, folgende 3 Hauptgruppen von Fluoritvorkommen unterscheiden[6].

1. Pegmatitische Fluorite mit ausgesprochen hellgelbgrüner Tieftemperaturfluoreszenz und sehr schwachblauer Fluoreszenz bei Zimmertemperatur. Zumeist Oktaeder (111) und (100). Selten (110).

Davon zeigt ein geringer Teil der Vorkommen mehr oder minder deutliche Seltene Erdlinien im Fluoreszenzspektrum entsprechend dem Gehalt an Seltenen Erden, der recht beträchtlich sein kann. (Yttrofluorit). Hierher gehören die Fundorte:

Hundholmen, Tysfjord (Norwegen), Spitzkopje (SW-Afrika), Shinden (Japan).
New South Wales (rosa Spaltstück).
Florissant und South Platte (Colorado).
Amelia Court House (Virginia).
Lyndoch Township and Huntingdon Township (Ontario).
Ost-Turkestan (zonargefärbtes Spaltstück-rosa Außenzonen).

[5] Herbert Haberlandt, Neue Ergebnisse der Lumineszenzanalyse an Mineralien mit organischen Beimengungen in ihrer geochemischen Bedeutung. Chemie der Erde **13**. 12. (1940).

[6] Vgl. dazu: Herbert Haberlandt, Lumineszenzanalyse und Lagerstättenforschung. Zeitschr. f. prakt. Geol. 1942, S. 99.

Tavoy (Birma).
Ljosland (Iveland) und Eitland (Farsund), Norwegen.
Nertschinsk und Aduntschilon (Sibirien).

Die meisten dieser Vorkommen zeigen beim Erhitzen eine blaugrüne Bande, die einem Mangangehalt zugeschrieben werden kann[7].

Ein anderer Teil der pegmatitischen Vorkommen zeigt bloß die gelbgrüne Tieftemperaturfluoreszenz ohne Seltene Erdlinien und ohne die blaugrüne Manganbande beim Erhitzen. Es sind unter anderen die folgenden Fundorte:

Epprechtstein (Fichtelgebirge) (100), auch (111), (110), (hkl).
Striegau (Schlesien).
Luxullian (Cornwall).
Baveno (Italien).

Wenn man die beiden verschiedenartigen pegmatitischen Vorkommen betrachtet, so erkennt man, daß sie offenbar geochemisch verschiedenen Tiefengesteinskomplexen angehören. Die zweite Gruppe scheint der sauren Endgruppe pazifischer Granite anzugehören, während bei der ersten Gruppe hauptsächlich Granite mit syenitischem Einschlag und zum Teil auch mit atlantischer Sippentendenz vorkommen.

Es wäre wünschenswert, diese Verhältnisse noch im einzelnen zu überprüfen.

2 a. Hydrothermale Kluftvorkommen aus dem Bereich der Alpen zumeist von rosa Färbung und oktaedrischer Kristallform mit ebenfalls gelbgrüner Tieftemperaturfluoreszenz analog den pegmatitischen Vorkommen.
Die Kluftfluorite liegen zumeist in kieselsäurereichen Granitgneisen der großen Granitgneisgewölbe der Zentralalpen. Zum Beispiel Aaremassiv.

2 b. Hydrothermale meist würfelige Fluorite auf Erzlagerstätten, vielfach in Verbindung mit intermediären oder basischen Ergußgesteinen. Hellblaue Fluoreszenz bei gewöhnlicher Temperatur. Umschlag in Lavendelblau bei Tieftemperatur. Zum Beispiel Weardale, Alston Moore, Cumberland (England)[8].

2 c. Ähnlich wie Gruppe 2 b in bezug auf Lumineszenz verhalten sich bestimmte Skarn- und Kontaktfluorite. Zum Beispiel von Nordmarken mit Magnetit (Schweden) mit hellblauer Fluoreszenz.

3. Fluoritvorkommen telethermaler Entstehung in Kalken fern von einem meist unsichtbaren Eruptivgestein.

[7] Siehe Herbert Haberlandt, Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten und anderen Mineralien. Wiener Sitz. Ber. II a, **146.** 1 (1937). Vgl. auch dazu: Herbert Haberlandt, Berta Karlik und Karl Przibram: Zur Fluoreszenz des Fluorits III. Wiener Sitz. Ber. II a. **144.** 77 (1935).

[8] Weingelbe Würfel aus dem Erzgebirge und von Wölsendorf fluoreszieren rötlichgelb.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Fluoreszenz der Fluorite selbst unmerklich, bei Tieftemperatur unverändert. Hellgelb bis weißlich leuchtende Einlagerungen von Kohlenwasserstoffen, häufig zonar.
Zum Beispiel Derbyshire (England), Bleiberg (Kärnten).

Apatit.

Auch bei Apatiten lassen sich interessante Zusammenhänge zwischen Lumineszenz und geochemischer Stellung bzw. Bildungsweise des Vorkommens aufzeigen[9]

Folgende Vorkommen zeigen insbesondere nach dem Glühen Seltene Erdlinien im Fluoreszenzspektrum, wobei die Erden der Cergruppe Samarium, Dysprosium entsprechend der kristallchemischen Einbaumöglichkeit im Kalziumphosphat hervortreten.

1. Gregnitzgrund (Fichtelgebirge) pegmatitisch.
2. Ankogel-Schwarzkopf mit Periklin (alpine Mineralkluft).
3. Riedertobel (Schweiz) mit Bergkristall (alpines Kluftvorkommen).
4. Mitterberg (Salzburg) hydrothermales Kupferkiesvorkommen in der Grauwackenzone (rosa Färbung).
5. Prinzenstein, St. Goar am Rhein mit Bergkristall und Kupferkies, ebenfalls hydrothermales Vorkommen, von rosa Färbung.
6. Morro Velho (Brasilien) mit Scheelit, Albit, Magnetkies, hochhydrothermales Vorkommen.
7. Cerro di Mercado (Mexiko) pneumatolytisches Vorkommen in Rhyolit.
8. Jumilla (Spanien) pneumatolytisches Vorkommen in leucitführendem Ergußgestein (Jumillit) mit Eisenglanz.
9. Gellivaare (Schweden) pneumatolytisch? mit Magnetit.
10. Oedegaarden (Norwegen) gabbropneumatolytisches Vorkommen.
11. Mte. Kurokura (Japan) gabbropneumatolytisches Vorkommen.

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich ist, haben recht verschiedenartige Apatitvorkommen Seltene Erdlinien in ihrem Fluoreszenzspektrum, während gerade pegmatitische Apatite häufig nur eine Bande im Gelbrot bei 530—650 mμ erkennen lassen, die offenbar dem zweiwertigen Mangan zuzuschreiben ist (z. B. Apatit von Epprechtstein). Eine Differenzierung läßt sich insoferne treffen, als sich die gabbropneumatolytischen und auch die pneumatolytischen Apatite durch das Hervortreten einer roten, dem Samarium zugehörigen Linie deutlich von den anderen Vorkommen, bei denen mehr die Dysprosiumlinien dominieren, unterscheiden. Außerdem zeigen die mit Nr. 1, 3, 4 und 5 versehenen Apatite eine breite

[9] Herbert Haberlandt, Spektralanalytische Untersuchungen an Fluoriten und Apatiten. Wiener Sitz. Ber. IIa, **147**. 137 (1938). Vgl. auch: Köhler A. und Haberlandt H., Lumineszenzanalyse von Apatit und einigen anderen Phosphaten. Chemie der Erde **9**. 88 (1934).

Bande im Blau, die dem zweiwertigen Europium[10] zuzuschreiben ist. Nicht damit verwechselt werden darf eine andere Bande im Blau bei cerhaltigen Apatiten, z. B. nach dem Glühen bei Nr. 10, auch bei sog. Spargelsteinen aus Talkschiefer (z. B. aus dem Zillertal, Tirol[11]). Besonders schön zeigt ein Cerapatit aus einem Ditroitgestein mit Sodalith von Kjörtingholmen aus dem Langesundfjord ein hellblaues Leuchten, das besonders schön im Fluoreszenzmikroskop bei Dünnschliffen beobachtet werden kann[12].

Die blaue Europiumbande ist ähnlich wie beim Fluorit für bestimmte hydrothermale Vorkommen in Vergesellschaftung mit Sulfiden charakteristisch. Sie findet sich auch sehr deutlich bei einem Apatit von der Ashio Mine (Gifu Pref.), Japan, mit Quarz, Kupferkies und Gold in tertiären Rhyolithen.

Folgende Vorkommengruppen können beim Apatit auf Grund seines Lumineszenzverhaltens in Beziehung zu seiner Bildungsweise unterschieden werden.

1. Pegmatitische Vorkommen. Auch pneumatolytische Bildungen in Granit. Zumeist dicktafelige bis kurzsäulige Tracht. Gewöhnlich mit einer gelben Manganbande (z. B. Epprechtstein, Schlaggenwald, Ehrenfriedersdorf).

   Ausnahmsweise mit Seltenen Erdlinien (Dy, Sm) besonders nach dem Glühen im Fluoreszenzspektrum (Gregnitzgrund - Fichtelgebirge).

2. Alpine Kluftpatite: meist tafelige Ausbildung.

2 a. Entweder ohne Fluoreszenz — farblose Apatite (Fibbia)

2 b. oder gelbe Manganfluoreszenz (z. B. Floitenturm-Zillertal).

2 c. Ausnahmsweise auch mit blauer Europiumbande und Seltenen Erdlinien (Dy, Sm), z. B. Riedertobel-Schweiz.

3. Hydrothermale Vorkommen auf Erzlagerstätten. Meist tafelig. Meist rosa gefärbt mit blauer Europiumbande und Seltenen Erdlinien wie 2 c. Zum Beispiel Prinzenstein am Rhein, Mitterberg (Salzburg). Zum Teil auch farblos (Morro Velho) mit Scheelit.

4. Spargelsteine von gelbgrüner Färbung im Talkschiefer. Säulige unbehandelt praktisch ohne Fluoreszenz. Nach dem Glühen und bei Einschmelzung in Boraxperlen blaue Cerbande.

4 a. Ein Sonderfall ist der Cerapatit von Langesundfjord. Mit hellblauer Fluoreszenz.

[10] Europium wurde im Apatit von Prinzenstein von Herrn Professor A. Gatterer spektralanalytisch in der Größenordnung von 0,01—0,1% festgestellt.

[11] Durch Einschmelzen in Boraxperlen kann der Cergehalt dieser Apatite leicht auf Grund der blauen Fluoreszenz nachgewiesen werden.

[12] Eine ausführliche fluoreszenzmikroskopische Untersuchung darüber ist an anderer Stelle in Druck.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Übersicht der spektroskopisch beobachteten Linien von Seltenen Erden in verschiedenen Apatitvorkommen*).

Nr.	Fundort	Samarium (Europium)	Dysprosium	Europium 2wertig Blaue Bande	Neodym Absorptions-spektrum
1	Gregnitzgrund	Linien angedeutet			
	ungeglüht	585—620	563—585	430—475	schwach
	geglüht	535—630 (breite Bande)	563—580		
2	Ankogel geglüht	590—610	563—580	430—475	—
3	Riedertobel	Linien nur angedeutet			
	ungeglüht			425—475	—
	geglüht	630—650, 592—615	567—585	deutlich	
4	Mitterberg	Linien nur angedeutet			
	ungeglüht			425—475	—
	geglüht	630—650, 590—620	563—585	deutlich	
	Ashio Mine	Linien nur angedeutet			
	ungeglüht	625		425—475	—
	geglüht	535—630 (breite Bande)	570—580	deutlich	

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

5	Prinzenstein ungeglüht geglüht	530—650 630—650, 590—608	angedeutet: 560—585 560—580	425—475 deutlich	schwach mittel
6	Morro Velho ungeglüht geglüht	Linien nur angedeutet 590—608	562—582	425—475	—
7	Cerro di Mercado geglüht	630—650, 590—610	562—580	Linie bei 475 (Dysprosium)	deutlich
8	Jumilla geglüht	690—720, 630—650 590—610	560—575	Linie bei 475 (Dysprosium)	sehr deutlich
9	Gellivaare geglüht	630—645, 590—610 648, 602**)	562—580 576**)	—	mittel
10	Mte. Kurokura geglüht	630—650, 590—610 647, 640**), 607	562—580, 540—550 577**), (Tb.?)	—	sehr deutlich
11	Oedegaarden geglüht	640—650, 590—610 646**), 601**)	562—580 580, 576, 574**)	425—475	mittel

*) Werte angegeben in mμ. Beobachtet wurde mit einem Lumineszenz-Spektroskop nach Hauer-Kowalski (Firma Schmidt & Haensch, Berlin).

**) Meßwerte für die Maxima der linienartigen Banden.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

5. Pneumatolytische Vorkommen mit fast unmerklicher rötlicher Fluoreszenz im Naturzustand, wesentlich verstärkt nach dem Glühen mit deutlichen Linien der Seltenen Erden, hauptsächlich Samarium. Vorkommen in Ergußgesteinen z. B. von Jumilla in Spanien, Cerro di Mercado in Mexiko. Säulige Ausbildung mit Pyramidenflächen.
6. Gabbropneumatolytische Vorkommen mit undeutlicher Fluoreszenz im Naturzustand, die ebenfalls nach dem Glühen verstärkt wird, wobei Seltene Erdlinien in Erscheinung treten. Wieder Samarium stärker als Dysprosium. Zum Beispiel von Oedegaarden (Norwegen). Außerdem blaue Cerbande nach dem Glühen, die aber nicht bei allen Vorkommen dieser Art auftritt.
7. Kontaktvorkommen. Säulige Tracht. Praktisch auch nach dem Glühen ohne Fluoreszenz. Durch Einschmelzen der Proben in Boraxperlen kann die blaue Cerfluoreszenz erzielt werden.

   Kanadische Apatite von Ontario, Apatite von Snarum, Norwegen.

Während die Typen Nr. 4, 5, 6 meist säulige Trachtentwicklung zeigen, sind die Typen Nr. 1, 2 und 3 zumeist tafelig entwickelt; es ist also eine Abhängigkeit der Lumineszenz von der Tracht ersichtlich, wie das von mir schon frühzeitig erkannt wurde[13].

Merkwürdig ist der Unterschied gegenüber alpinen Fluoriten, die große Ähnlichkeit mit pegmatitischen besitzen, während die alpinen Apatite eher mit den hydrothermalen Apatiten übereinstimmen.

So erkennt man eine Abhängigkeit in der Verteilung der Seltenen Erden in der Art, daß pegmatitische Apatite vorwiegend Dysprosiumlinien, wenn überhaupt Seltene Erden zugegen sind, zeigen und Mangan enthalten, während hydrothermale Vorkommen häufig zweiwertiges Europium neben Samarium (dreiwertig) erkennen lassen. Kontaktvorkommen und Spargelsteine zeigen hauptsächlich dreiwertiges Cer und gabbropneumatolytische Vorkommen sowie bestimmte Vorkommen in Ergußgesteinen vorwiegend Samarium neben Dysprosium[14].

[13] Herbert Haberlandt, Lumineszenz und Minerogenese. Fortschritte d. Mineralogie, Kristallographie u. Petr. **23** (1939). Vgl. auch Ei. Iwase, Über das Fluoreszenzspektrum des Apatites im ultravioletten Lichte, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Vol. **27**, 1—9 (1935).

[14] Siehe dazu auch die Arbeit: Herbert Haberlandt, Über die gesetzmäßige Differentiation von Spurelementen in Mineralien. Tschermaks Mineralogische u. petrographische Mitt. Bd. **1**, 134 (1948).

Scheelit.

In einer früheren Arbeit[15] wurde eine Zweiteilung in Scheelite von Kontaktvorkommen mit vorwiegend Samarium- und Europiumlinien (Rot-Typus) und in pegmatitische Scheelite sowie alpine Kluftscheelite in dem Bereich der Zentralgranitgneise mit vorwiegend Terbium- und Dysprosiumlinien (Grün-Gelb-Typus) vorgenommen.

Außerdem wurden in dieser Arbeit Scheelite angegeben, welche bei Vormacht von Dysprosiumlinien die Linien im Rot (Sm u. Eu) und die im Grün (Tb u. Er) ungefähr gleich stark erkennen lassen (Zwischen-Typus). Außerdem gibt es eine Reihe von Scheeliten, die im filtrierten Ultraviolett überhaupt nicht leuchten, während alle Scheelite im Kathodenlicht, Röntgenlicht und kurzwelligen Ultraviolett hellblau leuchten[16].

Servigne[17] hat auf Grund der Linienintensität der einzelnen Seltenen Erden im Lumineszenzspektrum die Gehalte zu schätzen versucht.

Drei Vorkommen, die ich auch untersucht habe, enthalten nach Servigne folgende Prozente an Samarium, Europium, Dysprosium, Terbium und Erbium:

Nr.		Sm	Eu	Dy	Tb	Er
1	Forbes Reef, Swaziland	0,01	0,03!	0,001	0,0001	0,0001
2	Traversella, Piemont	0,03	0,001	0,01	0,0001	0,001
3	Gangtal bei Schellgaden	0,03	0,01	0,01	0,001	0,001

Diese Werte, insbesondere der hohe Europiumwert und die niedrigen Werte für Terbium und Erbium für ein Vorkommen in Zinnerzparagenese (Nr. 1), also in Verbindung mit sauren Graniten, sind geochemisch unwahrscheinlich, und in der Tat hat J. K. Marsh[18] zeigen können, daß sie im Falle von Scheelit Nr. 1 unrichtig sind.

Auf Grund einer chemischen und spektralanalytischen Untersuchung findet er die folgenden Gehalte:

[15] H. Haberlandt, Über den fluoreszenzanalytisch nachgewisenen Gehalt von Seltenen Erdmetallen und Uran in bestimmten Scheelitvorkommen. Chemie der Erde **14**. Bd. 107 (1941).

[16] Ein Molybdängehalt zeigt sich durch gelbliches Leuchten bei mehr als 4,8% Molybdän und eine weißliche Tönung bei bereits 0,5% Molybdän an. Siehe: R. S. Cannon, Chem. Abstracts **22** (1944) 5754.

[17] M. Servigne, Sur la photoluminescence des scheelites. C. R. **210**, 440 (1940).

[18] J. K. Marsh, Rare Earths in Scheelite. Journ. Chem. Soc. 577. 1943.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Nr.		Sm	Eu	Dy	Tb	Er
1	Forbes Reef, Swaziland	0,0025	0,0025	0,008	0,001	0,0015

Das sind Zahlen, die mit meinen Beobachtungen am Fluoreszenzspektrum des betreffenden Scheelits viel besser übereinstimmen.

Ich fand nämlich, daß dieses Vorkommen dem Zwischentyp mit hervortretenden Dysprosiumlinien neben Samariumlinien, die nur um wenig stärker als die Terbium- bzw. Erbiumlinien sind, angehört.

Dasselbe Verhältnis dürfte auch annähernd beim Scheelit vom Gangtal vorhanden sein, gemäß meinen Beobachtungen, die wieder von denen bei Servigne stark abweichen. Offenbar ist die Art der Ultraviolettanregung für dieses abweichende Verhalten maßgebend[19].

Folgende neue Scheelite wurden von mir untersucht:

Scheelite aus dem Pinzgau (Hohe Tauern, Salzburg).

1. Scheelitkristalle, fast farblos, von pyramidaler Ausbildung, aufgewachsen mit Chlorit, Periklin, Adular, Apatit, Titanit. Aus dem Gebiet der Seescharte, Habachtal[20].

Fluoreszenz: Gelbgrün, ausgesprochener Grüntypus mit folgenden Linien Seltener Erden:

Sehr schwach	640, 630—655	595, 590—610 mμ	entsprechend Samarium
Deutlich	565—580	entsprechend	Dysprosium
Deutlich	540—555		Erbium und Terbium
Deutlich	565—580		Erbium
Deutlich	480—485		Dysprosium

Ganz die gleiche Intensitätsverteilung und Lage der Seltenen Erdlinien zeigen zwei Scheelitkristalle aus dem gleichen Gebiet des Habachtales (ein Kristall aus der Ausstellung des Naturhistorischen Museums und ein zweiter aus der Sammlung von L. Weiß aus der Datolithkluft am Kratzenberg, Habachtal).

2. Farbloser Scheelitkristallstock mit Epidot und Amianth, Knappenwand, Sulzbachtal[21].

Fluoreszenz: Gelbgrün. Fluoreszenzspektrum: Grüntypus mit heller Bande im Grün und nur verwaschenen Seltenen Erdlinien.

[19] Servigne benützt eine Anregung im kurzwelligeren Bereich als die von mir verwendete.

[20] Für die Überlassung dieser Stufe danke ich Herrn Dr. E. Zirkl.

[21] Aus der Aufstellung der Mineralogischen Abteilung des Naturhistorischen Museums in Wien.

3. Honigbrauner Scheelitknollen im Bergleder aus dem Gebiet der Totenköpfe, Stubachtal.

Fluoreszenz: Bräunlichgelb. Fluoreszenzspektrum: Bande im Rot und Gelb, Seltene Erdlinien sehr verwaschen, eher dem Rottypus angehörig.

Scheelite von ausländischen Fundorten.

4. Derbe bräunliche Lagen mit Silikaten. Von Timmins, Ontario, Kanada.

Fluoreszenz: Gelblich. Fluoreszenzspektrum: Mischtypus mit Dysprosiumlinienvormacht. Samarium ungefähr gleich Terbium und Erbium.

5. Weißlichgelbe derbe Massen von Hillgrove, Neusüdwales, Australien.

Fluoreszenz: Hellgelb. Fluoreszenzspektrum: Besonders nach dem Glühen Mischtypus mit Dysprosiumvormacht.

6. Derb bräunliche Körner von Forbes Reef, Swaziland[22] (nach Servigne in Zinnparagenese).

Fluoreszenz: Bräunlichgelb. Fluoreszenzspektrum: Mischtypus mit Dysprosiumvormacht, Samarium vielleicht etwas stärker als Terbium und Erbium.

7. Bräunlich derb, mit farblosem Fluorit von Kamenskvirka, Baiowska, Ural.

Fluoreszenz: Rötlichgelb. Fluoreszenzspektrum: Dysprosiumvormacht mit Annäherung an den Rottypus (Samarium stärker als Erbium und Terbium).

8. Derbe braune Lagen von Atolia, Kalifornien, mit Silikaten.

Fluoreszenz: Fast negativ. Nach dem Glühen rötlich.

Folgende Typen möchte ich nach meinen bisherigen Erfahrungen vorschlagen:

1. Pegmatitische Scheelite entsprechend dem Grüntypus (z. B. Natas, Südwestafrika).

2. Alpine Kluftscheelite in der Nachbarschaft von Granitgneisen. Grüntypus (z. B. Habachtal).

3. Kontaktvorkommen und Vorkommen in basischen Gesteinen. Rottypus (z. B. Traversella, Piemont).

Oder negativ: z. B. Atolia, Kalifornien.

[22] Diesen Scheelit verdanke ich der Freundlichkeit von Herrn Dr. J. H. Marsh (Oxford).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

4. Hochhydrothermale Vorkommen zusammen mit Erzen (z. B. Gold). Zwischentypus mit Annäherung an den Rottypus.

5. Pneumatolytische Vorkommen. Negativ, zum Teil uranhaltig (z. B. Zinnwald in Böhmen).

Zirkon.

Es ist eine altbekannte Tatsache, daß Zirkone Seltene Erden enthalten, welche offenbar in der Form von Seltenen Erdphosphaten entsprechend dem nachgewiesenen Phosphorsäuregehalt mancher Zirkone (Nagathelit von Japan) eingebaut werden können.

Von allen Zirkonvorkommen (pegmatitischer Natur, aber auch alpine Vorkommen in basischen Gesteinen) konnte ich bisher hauptsächlich nach dem Glühen die bekannten schmalen Dysprosiumbanden im Gelb und im Blau nachweisen[23]. Bei den meisten Vorkommen zeigt sich im Naturzustand eine Bande im Orangegelb, die Seltenen Erdbanden erscheinen erst nach dem Glühen deutlich, während bei dieser Behandlung die breite Bande geschwächt wird. Wenn man nun die geglühten Zirkone mit Radium bestrahlt, so werden die Seltenen Erdlinien wieder schwächer, die breite Bande wieder deutlicher, ähnlicher dem Naturzustand. W. R. Foster[24] beschreibt in einer jüngst erschienenen Arbeit die Lumineszenz gesteinbildender Zirkone aus Graniten und Syeniten amerikanischer Herkunft im filtrierten kurz- und langwelligen Ultraviolett. Im langwelligen Ultraviolett treten prächtige orange und gelbe Leuchtfarben in Erscheinung. Interessant ist seine Angabe über rot und grün fluoreszierende Zirkone, welche nach einer brieflichen Mitteilung von Herrn Foster nur ganz selten in den handelsüblichen Zirkonsanden vorkommen. Gemäß einer Angabe von P. Pringsheim[25] vermutet Foster als Aktivator für diese Zirkone Samarium und Terbium in der zweiwertigen Form. Letzteres ist wohl ein Irrtum, da zweiwertiges Terbium meines Wissens nicht bekannt ist.

Samarium dürfte tatsächlich für die breite Bande im Rotorange in Frage kommen.

[23] Herbert Haberlandt, Fluoreszenzanalyse von Mineralien. Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wissensch. II a, **143.** Bd. 11, 1934. Vgl. auch: Hisamitu Nisi, Weitere Studien über den Ramaneffekt in Kristallen. Proc. phys.-math. Soc. Japan **14**, 214 (1932). Gefunden wird ein Lumineszenzspektrum mit vielen linienartigen Banden. Hauptbanden im Blau und Gelb (offenbar Dysprosium).

[24] W. R. Foster, Useful Aspects of the Fluorescence of accesory-Mineral-Zircon. American Mineralog. Vol. **33**, 724 (1948).

[25] P. Pringsheim and M. Vogel, Luminescence of Liquids and Solids. (Interscience Publishers) New York (1943).

Kalkspat.

Die klassischen Untersuchungen von Crookes beim gebrannten Kalziumkarbonat (CaO) mit Seltenen Erden im Kathodenlicht legten den Grundstock zu allen späteren Versuchen. In jüngster Zeit wurde Samarium, Dysprosium, Europium und Erbium in indischen Kalkspaten im Kathodenlumineszenzspektrum nachgewiesen[26]. Von japanischen Forschern[27] und von mir[28] wurden in manchen hydrothermalen Kalkspaten ebenfalls Seltene Erden auf Grund des Thermolumineszenzspektrums und des Fluoreszenzspektrums der geglühten Kalkspate festgestellt. In einem Kalkspat von Nabeto, Präfektur Ishikawa (Japan), konnte S. Hata[29] auf chemisch-analytischem Wege einen Gehalt von Seltenen Erden und Metalloxyden wie folgt bestimmen: 0,0084% CeO_2, 0,0035% La_2O_3, 0,0416% Nd-, Pr-, Sm_2O_3 und 0,0124% Y_2O_3. Diese Ergebnisse stimmen mit meinen Beobachtungen überein, wonach in den Lumineszensspektren von Kalkspaten hauptsächlich Samarium neben Dysprosiumlinien festgestellt werden konnten.

Im unbehandelten Zustand zeigen die Kalkspate nur selten und dann nur angedeutet die Linien der Seltenen Erden (hauptsächlich Dy) in ihrem Fluoreszenzspektrum, da die meist vorhandene Manganbande im Gelbrot bei 595—605 mμ[30] einen Teil der Linien (Sm) verdeckt.

Durch mäßiges Ausglühen (längeres Glühen erzeugt in vielen Fällen eine störende chromgelbe Fluoreszenz) kann unter Umständen ein Fluoreszenzspektrum mit hervortretenden Seltenen Erdlinien, z. B. beim violetten Kalkspat von Joplin, hervorgerufen werden. In diesem Kalkspat wurden bereits von W. P. Headden[31] Seltene Erden in folgenden Mengen bestimmt: Cererden 0,0397%, Yttererden 0,0149%. Zum Vergleich hat ein gelber Kalkspat von

[26] B. Mukherjee, Cathodo-luminescence spectra of Indian calcites, limestones, dolomites and aragonites. Indian J. Phys **22**, 305 (1948).

[27] Ei Iwase, Zur Lumineszenz des Calcits II, Thermolumineszenzspektren japanischer Kalzite. Bull. Chem. Soc. Japan. Vol. **11**, No. 8, 523 (1936); Zur Lumineszenz des Calcits III. Änderung der Fluoreszenzspektren von Kalziten durch vorheriges Erhitzen. Bull. Chem. Soc. Japan. Vol. **11**, No. 8, 528 (1936).

[28] H. Haberlandt, Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten und anderen Mineralien III. Wiener Sitz.-Ber. **146**, 1 (1937).

[29] S. Hata, The minor constituents of thermoluminescent calcite. Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo). **20**, 163 (1933).

[30] Siehe J. Yoshimura, Sci. Pap. Inst. Tokio. **23**, 224 (1934).

[31] W. P. Headden, The relation of composition, color and radiation to luminescence in calcits. Proceed. Colorado Scient. Soc. Vol. **XI**, 399 (1923).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Joplin, der die Seltenen Erdlinien nur angedeutet zeigt, folgende Gehalte nach W. P. Headden[32]: 0,019% Ceriterden und 0,013% Yttererden.

In ähnlicher Weise lassen sich auch bei blaßlila gefärbten Kalkspaten aus dem Ankogelgebiet[33] aus alpinen Klüften im Granitgneis Seltene Erden besonders nach dem Erhitzen im Fluoreszenzspektrum feststellen. Bezeichnenderweise treten bei dem violetten Kalkspat von Joplin[34] und auch bei den oben erwähnten Kalkspaten aus dem Ankogelgebiet die charakteristische Absorptionslinien des Neodyms bei 583, 524, 573 mμ auf. Die violette Farbe verblaßt beim Erhitzen. Durch Radiumbestrahlung wird eine mehr rosa Anfärbung bei geglühten Proben erzielt. Es ist bemerkenswert, daß die Kalkspate mit Seltenen Erden sich meines Wisses auf hydrothermalen Lagerstätten zusammen mit sulfidischen Erzen und auf bestimmten alpinen Klüften vorfinden, während pegmatitische Kalkspate und solche in Graniten (Korekubo, Japan) auch nach dem Glühen keinerlei Seltene Erdlinien erkennen lassen. Bei den meisten hydrothermal gebildeten Kalkspatkristallen tritt im Gelbrot eine charakteristische Bande bei 575—650 mμ auf, die wahrscheinlich durch den fast immer vorhandenen Mangangehalt bedingt ist. Das Maximum des roten Manganleuchtens liegt nach L. Brown[35] bei einem Gehalt von etwa 3,5% $MnCO_3$. Fast die

[32] W. P. Headden, Some phosphorescent calcites from Fort Collins, Colorado and Joplin, Missouri. Amer. Journ. Scienc. Vol. **21**, 301 (1906).

[33] Einen schönen blaßlila Kalkspatkristall vom Plattenkogel verdanke ich Herrn Schmutzenhofer in Böckstein. Besser gefärbte skalenoedrische Kristalle wurden in jüngster Zeit von Herrn Ing. K. Kontrus beim Lassacher Kees aufgefunden, worüber der Finder selbst an anderer Stelle berichten wird.

[34] J. Washington, Neodymium as the cause of the red-violet color in certain minerals. Acad. Sci. **7**, 143 (1917).

[35] M. L. Brown, Fluorescence of manganiferous Calcites. Univ. Toronto, geol. ser. Nr. 36, 45 (1934). — Nach neueren Untersuchungen von J. H. Schulman und Mitarbeitern (J. Appl. Phys. 18, 732 (1947) ist für das Zustandekommen der roten Manganfluoreszenz ein geringer Bleigehalt zur Sensibilation notwendig. Im Kalziumoxyd erregt das Blei eine schöne hellgelbe Fluoreszenz, die nach dem Glühen bei den meisten natürlichen Kalziten auftritt. Ein Eisengehalt schwächt offenbar die Manganfluoreszenz, wie z. B. bei dem gelben Kalkspat von Joplin mit 0,046% FeO.

Eine Bande im Gelbrot bei 570—635 mμ konnte ich bei den Kalkspaten von Striegau und Korekubo feststellen, die nach einer spektrographischen Bestimmung (ausgeführt durch Herrn E. Schroll) einen Mangangehalt in der Größenordnung von 0,01—0,03% besitzen. Dieser kleine Gehalt reicht nicht aus, um die helle Fluoreszenz zu bewirken. Durch Glühen wird die Fluoreszenz zerstört und kann durch Radiumbestrahlung nicht regeneriert werden. Ihre Deutung ist unsicher. Als Aktivator kommt zweiwertiges

gleiche Lage wie die Manganfluoreszenzbande hat eine häufig auftretende Thermolumineszenzbande, deren maximale Helligkeit offenbar bei einem viel kleineren Mangangehalt gelegen ist, vielleicht bei einigen Hundertstel Prozenten Mangan, gemäß der sehr hellen Thermolumineszenz bei dem violetten Kalkspat von Joplin mit 0,048% MnO nach P. Headden oder bei dem japanischen Kalkspat von Nabeto mit 0,023% MnO nach S. Hata. Es dürfte auch bei einem noch kleineren Mangangehalt eine relativ helle Thermolumineszenz besonders nach entsprechender natürlicher Aktivierung auftreten können, wie sie künstlich beispielsweise durch Radiumbestrahlung hervorgerufen werden kann. Es läßt sich die maximale Helligkeit der Thermolumineszenz eines Kalkspats bei einem bestimmten Mangangehalt am besten so bestimmen, daß die vorhandene natürliche Thermolumineszenz durch vorsichtiges Erhitzen ausgeleuchtet wird und dann der Kalkspat entsprechend lang mit einem Radiumpräparat bestrahlt wird. Umgekehrt läßt sich aus der Intensität der natürlichen Thermolumineszenzhelligkeit nur bei bekanntem Mangangehalt ein Rückschluß auf die Intensität der radioaktiven natürlichen Bestrahlung, die entweder auf aktive Beimengungen beruht oder in den angrenzenden Mineralien bzw. Gesteinen ihren Sitz haben kann. Abgesehen von der schon erwähnten japanischen Arbeit von Iwase, ist die Thermolumineszenz des Kalkspates schon öfters untersucht worden[36], ohne daß die hier erwähnte Fragestellung systematisch behandelt wurde.

Das Fluoreszenzspektrum der hydrothermalen Kalkspate auf Erzlagerstätten enthält neben der fast immer vorkommenden Manganbande manchmal auch eine zweite, meist schwächere Bande im kurzwelligen Teil bei 400—490 mμ mit dem Schwärzungsschwerpunkt bei 460—470 mμ nach Ei. Iwase[37].

Samarium in Verbindung mit Mangan in Frage, da der Kalkspat von Striegau nach Umwandlung in Calciumsulfat (durch Abrauchen mit Schwefelsäure) und nach einer künstlichen Radiumbestrahlung eine gelbrote Fluoreszenz im filtrierten Ultraviolett ähnlich Calciumsulfat mit zweiwertigem Samarium zeigt. Zum Unterschied leuchtet letzteres nur rot.

[36] H. Steinmetz, Die Messung der Thermolumineszenz, Zbl. f. Min. Abt. A. 1934, S. 209. — Ferner A. Köhler und H. Leitmeier, Die natürliche Thermolumineszenz bei Mineralien und Gesteinen. Z. f. Krist. A 87, 146 (1934). — M. Allen Northup and O. I. Lee, Experiments on the Thermoluminescence of some common and unusual Minerals. Journ. of the Opt. Soc. of Amer. Vol. **30**, Nr. 5, 206—223 (1940). — M. Déribéré, Über die ausnahmsweise auftretende blaue Thermolumineszenz von Kalkstein. Bull. Soc. franc. Minéral. **63**, 74 (1940).

[37] Ei. Iwase u. T. Kuronuma, Zur Lumineszenz des Calcits I. Bull. of the Chem. Soc. of Japan. Vol. **11**, No. 8, 513 (1936).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Für die jüngsten Kalkspatbildungen in Sedimentgesteinen (Tropfsteine) ist ein hellweißes bis blauweißes Leuchten mit deutlicher grünlicher Phosphoreszenz charakteristisch, das offenbar auf bestimmte Beimengungen organischer Herkunft zurückgeführt werden kann[38]. Auch sind die jüngeren Kalkspate auf Erzgängen, ferner stengelige Kalkspate von meist gelblicher bis gelber Färbung in bituminösen Kalken und Dolomiten vielfach von weißlichgelber bis gelbbrauner Fluoreszenz mit einem ziemlich breiten Bandenbereich. Bemerkenswerterweise findet sich eine solche gelblichweiße Fluoreszenz auch bei Kalkspaten in Vergesellschaftung mit Zeolithen (aus dem Böhmischen Mittelgebirge und aus Japan, z. B. Maze [Niigata Präf.]).

Auf Grund der Trachtbestimmungen und Trachttypenaufstellung von G. Kalb beim Kalkspat wurde von W. Witteborg[39] versucht, die Lumineszenzerscheinungen zu diesen Trachttypen bei Kalkspaten des Elberfelder Kalksteins in Beziehung zu bringen. Er stellt die folgende Tabelle auf:

Trachttypus bzw. minerogenetisches Alter	Lumineszenzfarbe
Alter Kalkspat . . .	dunkelviolett
1. Übergangsstufe zu Typus Freiberg	dunkelbräunlichrosa
2.	düsterrosenrot
3. „ „ „	hellrosenrot
1. Phase des Typus Freiberg	hellgelblichrosa
2.	hellrötlichgelb
3.	weißlichrosa
4.	weiß mit deutlichem bis starkem Stich ins Rosa
Typus Rüdersdorf	bläulichweiß mit deutlich grünweißem Nachleuchten

Witteborg findet also Zusammenhänge zwischen dem relativen minerogenetischen Alter und der auftretenden Lumineszenzfarbe. Außerdem können Unterbrechungen in der Mineralabfolge, sog. „minerogenetische Lücken", festgestellt werden. In einer Arbeit von A. Köhler und H. Leitmeier[40] wird die Übertragung der Ergebnisse von Witteborg auf andere Kalkspat-

[38] H. Haberlandt, Neue Ergebnisse der Lumineszenzanalyse an Mineralien mit organischen Beimengungen in ihrer geochemischen Bedeutung. Chemie der Erde **13**. 212 (1940). In dieser Arbeit findet sich das einschlägige Schrifttum bis zum Jahre 1940.

[39] W. Witteborg, Die minerogenetische Bedeutung der Lumineszenzerscheinungen des Kalkspates. Zbl. f. Min. A. S. 364, 1932.

[40] A. Köhler u. H. Leitmeier, Das Verhalten des Kalkspates im ultravioletten Licht. Zbl. f. Min. A. 401, 1933.

vorkommen abgelehnt und vor allem auch ein Zusammenhang zwischen Lumineszenzfarbe und minerogenetischem Alter in der eindeutigen Formulierung bestritten.

Als Beweis hierfür wird unter anderem das Verhalten der Kalkspate von der Lagerstätte Andreasberg angesehen. Jüngere Kristalle (Kombination Skalenoeder, Rhomboeder und Prisma) leuchten dunkelrötlichgelb im Kontrast zu dem weißlichen Leuchten der älteren rhomboedrischen Generation. Letztere würde offenbar dem Typ Oberberge, erstere dem Übergangstypus zu Typus Wülfrath nach G. Kalb entsprechen. Dieses Beispiel bringt allerdings keinen eindeutigen Beweis gegen die Schlüsse Witteborgs. Ebenso ist das weißliche Leuchten des älteren Papierspats von Andreasberg kein Argument, da diese Trachttypen von Witteborg gar nicht behandelt werden, und dieses Leuchten mit dem blauweißen bis gelbweißen Leuchten der jüngsten Kalkspatbildung gar nichts gemein hat. Letzteres kann auf Beimengungen organischer Herkunft zurückgeführt werden, ersteres nicht. Es zeigen nämlich die geglühten älteren Papierspate eine hellgelbgrüne Fluoreszenz, während die geglühten jüngsten Kalkspatbildungen beim Glühen zunächst eine Abschwächung des Leuchtens und erst nach längerem Glühen eine bereits dem CaO zukommende chromgelbe Fluoreszenz (Aktivierung durch Spuren von Pb) erkennen lassen.

In den folgenden Tabellen findet sich eine Zusammenstellung der Lumineszenzerscheinungen bei verschiedenen Kalkspatvorkommen.

Meine eigenen Beobachtungen an Kalkspaten von Andreasberg stimmen nicht völlig mit denen von Köhler und Leitmeier überein. Es zeigen nämlich skalenoedrische Kristalle vielfach ein lilarötliches Leuchten und nicht immer ein weißes, wie von Köhler und Leitmeier angegeben. Dagegen kann ich die von diesen Autoren hervorgehobenen provinzialen und lokalen Eigentümlichkeiten der einzelnen Vorkommen, die sich auch in der Lumineszenz auswirken, weitgehend bestätigen. Zum Beispiel zeigen die Kalkspate von Bleiberg, die von Herrn E. Schroll an anderer Stelle ausführlich auch in bezug auf Lumineszenz behandelt werden, starke Abweichungen von den Kalkspaten aus Andreasberg. Wahrscheinlich wirken hierbei geochemische Faktoren, wie der Bleigehalt der Bleiberger Kalkspate und ihr geringer Mangangehalt, mit. Eine Kalkspatstufe von Loben aus dem Lavanttale (Kärnten) mit Fortwachsungen vom Typus Freiberg auf Typus Wülfrath zeigt bei beiden eine fast gleiche rötliche Manganfluoreszenz. In diesem Falle läßt sich also kein Unterschied auf Grund des Lumineszenzverhaltens feststellen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Übersicht über die

Fundort Paragenese	Farbe und Tracht	Fluoreszenz unbehandelt
Andreasberg Blei- und Silbersulfide auf dunklem Schiefer	Rhomboeder und flächenreiche Kristalle	bläulichweiß, dumpf-rötlich
Andreasberg	farblose Rohmboeder und 0001	weißlichlila
Andreasberg	farblos Rhomboeder und Skalenoeder mit Endfläche	dumpfrötlich, dumpf
Andreasberg	farblos kurzsäulig Kanonenspat und (0001) innen weißer Kern	blaßrosa, innen gelblich
Andreasberg	gelblicher Kanonenspat weißliche Endfläche	weißlichlila, rötlich (Endfläche)
Andreasberg	weißer Papierspat (0001)	weißlichrosa
Andreasberg	großer Kanonenspat Kristall	dumpfrötlich, weißlila Zonen
Andreasberg	farblose Skalenoeder mit weißen Streifen	rötlichlila
Andreasberg auf Bleiglanz	honigbraune Rhomboeder	dumpfbräunlich
Andreasberg	Skalenoeder mit violetten Partien	gelbrot
Altenberg bei Iglau mit Bleiglanz	gelbe Spaltstücke	schwach weißlich
Joplin, USA. Bleiglanz, ZnS	gelbe Skalenoeder	dumpf-gelblichrot
Joplin	violette Spaltstücke	dumpfrötlich
Guanajuato mit Silbererz	gelbliche flache Rhomboeder	weißlichgelb

[41] Folgende linienartige Banden treten auf: 565—585 mμ (Dy, Eu?), berg: Die Kathodophosphoreszenz der Seltenen Erden im Calciumoxyd.

[42] Neodymbanden: 583 > 524 > 573 mμ. Praseodymbande: 593 mμ. —

Lumineszenz der Kalkspate.

Spektrum	Fluoreszenz geglüht	Thermolumineszenz	Neodym (Absorption)
nur breite Bande	○ (nicht geprüft)	○	—
nach dem Glühen: Bande: 510—660 mμ Lücke bei 530 mμ	hellorangegelb bis grün	schwachgelb	—
—	○	○	—
im Kern: Seltene-Erden-Linien (Dy)	hellgelb	hellgelborange	—
—	○	○	—
nur breite Bande, keine Seltenen-Erden-Linien	hellgelbweiß	—	—
Banden, keine Seltenen-Erden-Linien	rötlich mit hellgelben Zonen	mittel- bis hellgelborange	—
—	○	○	—
—	○	○	—
Linien von Seltenen Erden angedeutet	rötlich, Linien deutlicher	○	+[42]
breite Bande	hellgelb, Bande im Grün mit Lücke	hellgelborange, Linien von Seltenen Erden	—
Linien von Seltenen Erden nur schwach	rötlich	hellgelborange	—
Linien von Seltenen Erden[41]	hellrötlich	hellgelborange, Linien von Seltenen Erden[43]	+ +[42]
breite Bande keine Linien	hellweiß	sehr schwach	—

590—615 mμ (Sm), 630—655 mμ (Sm). Auf Grund der Angaben bei Sv. Fager-Nova Acta Reg. Soc. Scient. Uppsala. Ser. IV, Vol. **7** (1931).

[43] Folgende linienartige Banden: 595—612 mμ (Sm), 555—564 mμ (Tb, Er).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Fundort	Farbe und Tracht	Paragenese	Fluoreszenzfarbe unbehandelt
Striegau, Schlesien	braun vorwiegend Endfläche (0001)	Desmin, Kalkfeldspat, Rauchquarz	hellorange
Korekubo, Japan	honigbraun Spaltstücke	im Granit	hellorange
Ankogel, Lassacher Kees, Hohe Tauern	weiße Skalenoeder mit violetten Spitzen	Chlorit, Titanit, Anatas, Rutil aus Aplit	rötlich
Hohe Riffel, Stubachtal, Salzburg	weißliche Rhomboeder mit blaßrötlichen Fortwachsungen	?	skalenoedr. Fortw.: hellrötlich Rhomboeder i. Kern: dumpfrötlich
Radhausberg (Schiedek), Hohe Tauern	weißliche Skalenoeder	Rauchquarz, Adular, Rutil aus Granitgneis	rötlich
Rauris (Vorsterbach)	braungelbe Skalenoeder	Bergkristall auf Kalkglimmerschiefer	rötlich
Rauris (Plattek)	—	Bergkristall auf Kalkglimmerschiefer	weißlich
Radhausberg Unterbaustollen	weißer Blätterspat	Desmin aus Gneis	negativ
Rotgülden, Lungau, Salzburg	Rhomboeder mit skalenoedrischen Fortwachsungen	Pyrit, Arsenkies	rötlich

Fluoreszenz-spektrum unbehandelt	Fluoreszenz geglüht (auch Spektrum)	Thermo-lumineszenz	Absorptions-spektrum in bezug auf Nd
Bande: 570—650 mμ	dumpf	hellorange ohne Seltenen-Erden-Linien	negativ —
Bande: 570—650 mμ	mehr hellgelborange	hellorange ohne Seltenen-Erden-Linien	—
schmale Bande im Gelb angedeutet	hellrötlich Dysprosiumbande deutlicher	zonar: schwach- bis mittelhellgelb	deutlich +
Bande: 590—650 mμ außerdem im Gelb 570—590 mμ	rötlich Bande im Gelb etwas schärfer	schwachgelb	angedeutet +
schmale Bande im Gelb undeutlich	rötlichweiß Bande: 568—590 mμ (Dysprosium)	schwach- bis mittelhellgelb	angedeutet +
keine Seltenen-Erden-Linien	rötlichgelb	○ (nicht geprüft)	—
keine Seltenen-Erden-Linien	gelblichrosa	○	—
—	unverändert	bis mittlere Helligkeit	—
keine Seltenen-Erden-Linien	dumpfrot	—	—

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Fundort	Farbe und Tracht	Paragenese	Fluoreszenzfarbe unbehandelt
Auernigg bei Mallnitz	farblose Spaltstücke	Bergkristall, Chlorit, aus amphibolitischem Gneis	rötlich
Großarltal (Liechtensteinklamm), Salzburg	stengelig, weißlich	im Kalkglimmerschiefer	bläulichweiß mit Nachleuchten
Großarltal (Liechtensteinklamm), Salzburg	gelbliche Spaltstücke	im Kalkglimmerschiefer	hellweiß mit grünem Nachleuchten
Franklin New Jersey	blaßrosa Spaltstück	mit Franklinit und Willemit	deutlich rot
Marienberg bei Aussig	innen: Rhomboeder außen: flächenreiche Kombination gelblich	aus Phonolith mit Zeolithen	innen: rötlich außen: gelblichweiß
Marienberg bei Aussig	bräunliche steile Rhomboeder	—	hellgelblichweiß
Hüttenberg, Kärnten	weiße Spitze, Rhomboeder miteinander verwachsen	Siderit	gelblichweiß

Fluoreszenz-spektrum unbehandelt	Fluoreszenz geglüht (auch Spektrum)	Thermo-lumineszenz	Absorptions-spektrum in bezug auf Nd
keine Seltenen-Erden-Linien	unverändert	—	—
keine Seltenen-Erden-Linien	hellweiß	sehr schwach	—
keine Seltenen-Erden-Linien	hellweiß	sehr schwach	—
Bande: 575—660 mμ	rot	sehr schwach	—
Seltene-Erden-Linien im Gelb angedeutet	heller rot Seltene-Erden-Linien	innen: hellgelb außen: schwach	—
—	○ (nicht geprüft)	○	—
nur breite Bande	heller weiß	sehr schwach	—

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Umgekehrt zeigt der Typus Maderaner Tal mit ausgebildeter Endfläche nicht immer das gleiche Lumineszenzverhalten, da ein größerer Teil dieser Kalkspate gar nicht fluoresziert (z. B. aus dem Pegmatit von Baveno, aus dem Maderaner Tal mit rosa Fluorit), während ein bräunlicher Kalkspat dieser Trachtentwicklung aus dem Pegmatit von Striegau mit Desmin prächtig orangegelb leuchtet. Andere Kalkspate mit vorwiegender Endfläche (Papierspate) thermaler Entstehung aus dem Gebiet von Badgastein fluoreszieren wieder nicht, stimmen also mit den erstgenannten im Lumineszenzverhalten überein, obzwar hier ganz junge Bildungen vorliegen. Eine Lücke in der Systematik von G. Kalb liegt darin, daß flachrhomboedrische Vorkommen, wie sie in Hohlräumen des Flyschmergels in der Umgebung Wiens, aber auch im Bereich des Kalkglimmerschiefers in den Hohen Tauern auftreten, dort nicht angeführt sind. Ihre Fluoreszenz ist entweder dumpfrötlich oder schwachweißlich. Junge Kalkspatkristalle in Kalkglimmerschiefern mit hellweißlichblauer Fluoreszenz sind vielfach auch spitzrhomboedrisch bis skalenoedrisch ausgebildet.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß zweifellos in vielen Fällen ein bestimmter Zusammenhang zwischen Lumineszenz und Tracht beim Kalkspat zu erkennen ist, während ein solcher zwischen Alter und Lumineszenz und Tracht nur selten in eindeutiger Weise vorhanden ist. Vor allem müssen die Kalzitvorkommen innerhalb einer bestimmten Lagerstätte gegenüber denen eines anderen Fundortes individuell untersucht werden, worauf schon A. Köhler und H. Leitmeier besonders hingewiesen haben.

Die Kathodenlumineszenz ist bei manganhaltigen Kalkspaten mehr oder weniger gelbrot, ohne daß bei einem bestimmten optimalen Mangangehalt ein so deutliches Maximum festgestellt werden könnte, wie bei der Fluoreszenz im filtrierten ultravioletten Licht. Wahrscheinlich liegt das Optimum bei einem mittleren Mangangehalt. Jüngere manganfreie Kalkspate zeigen keine merkliche Kathodenlumineszenz mit Ausnahme eines Papierspates vom Radhausberg mit ungefähr 0,01% Mn.

Beim Kalkspat fällt es bedeutend schwerer, ein übersichtliches Schema über die Gesetzmäßigkeiten, betreffend Lumineszenzverhalten im Zusammenhang mit der Bildungsweise, festzulegen als bei den bisher besprochenen Mineralien. Trotzdem sei hier versuchsweise die folgende Gliederung gegeben:

1. Pegmatitische Kalkspate: Zumeist Maderaner Trachttypus mit Endfläche (0001) im Sinne von G. Kalb.

Zumeist dumpfe Fluoreszenz bei farblosen Kalkspaten. Bei gelbbraun gefärbten: hellgelbrote Fluoreszenz und hellgelbrote Thermolumineszenz. Keine Linien von Seltenen Erden! Mangangehalt nur gering.

2. Kontaktvorkommen auf Manganlagerstätten: z. B. Franklin, New Jersey. Hellrote Fluoreszenz mit kurzem rötlichem Nachleuchten. Thermolumineszenz: schwach rötlich. Keine Linien von Seltenen Erden!

3. Hydrothermale Kalkspate:

3 a. Auf Erzlagerstätten zusammen mit sulfidischen Erzen.
Gewöhnlich folgende Trachtypen: Typus Wülfrath (2131), Typus Freiberg (0112) und (0110). Selten Typus Oberberg (1011). (Grundrhomboeder), rötliche bis rötlichlila, manchmal auch weißlichlila Fluoreszenz. Letztere tritt in Tönungen von weißlichrosa auch bei Kanonenspaten in Erscheinung.
Thermolumineszenz relativ hell.
Papierspat mit vorwiegend (0001) kommt auch ab und zu vor und zeigt dann dumpfe oder weißlichrosa Fluoreszenz (ungefähr 0,1% Mn).
Bei manganreichen Lagerstätten: unabhängig von der Tracht stärker rote Fluoreszenz[43].

3 b. Auf alpinen Kluftlagerstätten.
Hier kommen neben (0001) Maderaner Typus auch der Trachttypus Wülfrath, häufig auf dem Grundrhomboeder aufgewachsen, vor.
Maderaner Typus: dumpfe Fluoreszenz.
Grundrhomboeder: dumpfrötlich.
Skalenoeder: gewöhnlich rötlich bis rötlichgelb heller.
Thermolumineszenz beim alpinen Kalkspat auffallend schwach. (Mittlerer Mangangehalt: $\sim$ 0,3—0,5%).

4. Kalkspate mit Zeolithen in Ergußgesteinen (z. B. Böhmisches Mittelgebirge). Zumeist gelblichweiße Fluoreszenz. Ältere Partien rötliches Leuchten.

4 a. Doppelspat mit sehr schwacher Fluoreszenz.
Thermolumineszenz zumeist sehr schwach.

5. Jüngere Kalkspate in Sedimenten. Trachttypus Rüdersdorf (0221). Zumeist steile Rhomboeder. Ausnahmsweise andere Tracht.

5 a. Jüngste Bildungen zum Teil noch hydrothermal (auch letzte Bildungen auf Erzlagerstätten sind hierher zu stellen, z. B. Hüttenberg). Bei weißlicher Färbung gelblichweiße bis bläulichweiße Fluoreszenz mit zumeist grünlichem Nachleuchten.
Bei gelber oder brauner Färbung auch hellgelbe bis bräunlichgelbe Fluoreszenz (z. B. Deutsch-Altenburg a. d. Donau).

[43] Sogenannte Mangankalzite von Kapnik oder Nagybanya mit hell ziegelroter Fluoreszenz.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

5 b. Stengelige Kalkspate, Tropfsteine; zumeist sehr hellweiße Fluoreszenz mit kräftigem grünem Nachleuchten.

Aus dieser Gruppierung herausfallend sind:

6 a. Junge Kalkspate flachrhomboedrisch in Sedimenten, z. B. Flyschmergel. Fast ohne Fluoreszenz dumpfrötlich.

6 b. Besondere jungthermale Bildungen (Badgastein-Radhausberg) mit Papierspattypus: fast ohne Fluoreszenz.

5. und 6. haben meist nur sehr schwache Thermolumineszenz.

Es gibt aber auch Ausnahmen: Deutsch-Altenburg! Mit heller Thermolumineszenz.

Baryt und andere Sulfatmineralien.

Über natürliche Sulfatmineralien ist eine ausführliche Arbeit von A. Köhler und H. Leitmeier[44] erschienen. Die Baryte von Felsöbanya zeichnen sich nach diesen Autoren durch eine recht schwache oder fehlende gelbe Fluoreszenz aus, sie entsprechen auch einem bestimmten Trachttypus. Die anderen Trachttypen zeigen jedoch nach der Lagerstätte eine sehr wechselnde Lumineszenz. Manchmal kommt eine sehr helle gelbweiße Lumineszenz vor. In einer früheren Arbeit[45] konnte ich bei einem blauen Baryt von Teplitz, der radioaktive Beimengungen (hauptsächlich an der Oberfläche adsorbiert) enthält, nach vorsichtigem Glühen eine grünlichgelbe Fluoreszenz mit einer dem Uranylkomplex zugehörigen Struktur beobachten. Für sedimentäre Barytvorkommen wurden bereits von W. Wetzel[46] geringfügige Beimengungen organischer Herkunft als Ursache ihrer grünweißen Fluoreszenz (mit Nachleuchten) vermutet. Besonders schön ist diese Erscheinung bei honigbraunen Schwerspatkristallen aus Owaka in Süddakota, USA., mit heller gelblichweißer Fluoreszenz und grünlicher Phosphoreszenz besonders an den Kristallkanten und Ecken zu erkennen. Eine ausführliche Bearbeitung verschiedener Sulfatminerale unter Berücksichtigung der Spurenelemente ist geplant, da eine Reihe noch ungeklärter Fluoreszenzerscheinungen nach dem Einschmelzen von Baryt- und Anglesitproben in Boraxperlen auftreten[44].

A. Köhler und H. Leitmeier, Fluoreszenzversuche an natürlichen Sulfaten. Zbl. f. Min. A. S. 364 (1934).

[45] H. Haberlandt, Über die sogenannten Radiobaryte von Teplitz und Karlsbad. Sitz. Ber. Akad. d. Wissensch. II a, **147**, 415 (1938).

[46] W. Wetzel, Lumineszenzanalyse und Sedimentpetrographie. Zbl. f. Min. A. S. 225 (1939).

Beim $CaSO_4$ (Anhydrit) konnte K. Przibram[47] nachweisen, daß eine schon von A. Köhler und H. Leitmeier beobachtete Bande im Rot (Maximum bei 630 mμ) durch zweiwertiges Samarium (Optimum bei etwa 10^{-3} Sm) bewirkt wird. Diese rote Bande tritt insbesondere bei Anhydriten auf Salzlagerstätten (Celle in Hannover, auch in Altaussee, Oberösterreich) in Erscheinung. Ein besonders großer Anhydritkristall aus dem Salzbergwerk von Altaussee zeigt einen sanduhrartigen Aufbau mit Anwachspyramiden, die einerseits gelb leuchten, mit einer offenbar dem Mangan zugehörigen Bande, andererseits eine rote Fluoreszenz mit einer schmalen Bande bei 595—640 mμ aufweisen. Andere Seltene Erden außer Samarium zeigen sich im Thermolumineszenzspektrum von Anhydriten (z. B. Staßfurt) an.

Der blaue Anhydrit von Bleiberg fluoresziert bläulich im ultravioletten Licht, doch kann dieses Leuchten nach Versuchen von K. Przibram[48] nicht durch zweiwertiges Europium bedingt sein.

Die beim Anglesit ($PbSO_4$) manchmal vorkommende lila Fluoreszenzfarbe scheint dagegen mit einem Europiumgehalt in Zusammenhang zu stehen, da infolge der Ähnlichkeit der Ionenradien von zweiwertigem Europium (1,25 Å) und zweiwertigem Blei (1,32 Å) es sehr wahrscheinlich ist, daß Anglesit Europium enthalten kann. Solche Anglesite kommen z. B. in Mieß, Igertsberg, in Kärnten vor. Das normale Leuchten des Anglesits ist orangegelb wie bei den übrigen Sulfaten und dürfte auf einem Mangangehalt beruhen. Uranylsulfate mit Na, Ca und CO_3, welche als natürliche Mineralien (Schroeckingerit) vorkommen, werden anschließend bei den Uranmineralien behandelt.

Zinkblende.

Die Lumineszenz der natürlichen Zinkblende, insbesondere ihre Triboluminesenz und ihre Phosphoreszenz, ist schon seit langem bekannt[49], aber erst in letzter Zeit sind eingehendere Untersuchungen durchgeführt worden[50], während die Lumineszenz des

[47] K. Przibram, Die rote Fluoreszenzbande des zweiwertigen Samariums. Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Wien, math.-naturw. Kl., Nr. 24 vom 3. 12. 1936.

[48] K. Przibram, Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. Wien, Nr. 24 vom 3. 12. 1936.

[49] Siehe unter anderem L. J. Spencer, Fluorescence of Willemite and some other Zinc Minerals in Ultraviolet rays. Mineralog. Magazine Vol. **XXI**, 388 (1927).

[50] Siehe auch: Chr. Palache, Die Phosphoreszenz und Fluoreszenz der Mineralien von Franklin. New Jersey. Amer. Mineralog. **13**, 330 (1928).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

synthetischen Zinksulfids in einer unübersehbaren Reihe von Abhandlungen eingehend untersucht worden ist. Die Lumineszenz von bestimmten Zinkblenden im filtrierten ultravioletten Licht ist zumeist gelb bis rötlichbraun in verschiedenen Tönungen, selten blau oder violett. Für die Bande im Gelb ist ein Mangangehalt[51] maßgebend, für mehr rötliche Tönungen nach Arbeiten russischer Forscher[52] ein Eisengehalt, außerdem kommt für die Bande im Orange, die bis ins Grün reichen kann, nach einer neueren Arbeit von N. W. Smit und F. A. Kroeger[53] auch ein Bleigehalt in Betracht. Ein größerer Eisengehalt stört die Lumineszenz, weshalb eisenreiche Zinkblenden nicht leuchtfähig sind. Am schönsten leuchten Zinkblenden aus der alpinen Trias, vor allem von den Fundorten Bleiberg-Kreuth, Mieß und Raibl in den Südalpen, ferner von Dirstentritt und Türnitz in den nördlichen Kalkalpen. Zumeist sind diese Blenden eisenarm und es kommen unter ihnen, z. B. in Kreuth bei Villach, solche vor, die sich durch eine ganz besonders farbenprächtige Lumineszenz mit hellblauen bis violetten Leuchtfarben im ultravioletten Licht auszeichnen. Diese Blenden habe ich gemeinsam mit Herrn Schroll[54] fluoreszenzmikroskopisch untersucht, wobei bestimmte Anwachszonen parallel zu den Tetraederflächen in verschiedener Färbung (gelb, blau, violett bis rot) aufleuchten, auch Zwillingslamellen heben sich durch ihre meist gelbe Fluoreszenzfarbe von der Umgebung ab.

Folgende Zinkblenden bzw. Wurtzite wurden von anderen Autoren als lumineszent im ultravioletten Licht angegeben: Bräunliche Zinkblende, Tsumeb, Südwestafrika, mit hellrötlichgelber Fluoreszenz und Phosphoreszenz[55]. Zinkblende von Franklin, New Jersey, USA.[56]. Wurtzit von Kirka bei Dedeagatsch, Thrazien[57],

[51] Siehe die weiter unten zitierte Arbeit von N. Riehl.

[52] Siehe darüber das zusammenfassende Buch von F. A. Kröger: Some aspects of the luminescence of solids. Elsevier Publishing Comp. New York-Amsterdam 1948.

[53] N. W. Smit and F. A. Kroeger. The Luminescence of Zinc-Sulfide activat ed by Lead. Journ. of the Opt. Soc. Amer. Vol. **39**, No. 8, 661 (1949).

[54] Diese Arbeit wird in der Zeitschrift: „Experentia" 1950 erscheinen.

[55] V. Riehl, Untersuchungen an natürlicher lumineszierender Zinkblende von Tsumeb. Fundamenta Radiologica. Bd. **4**, S. 3 (1939). — Die Lumineszenz dieser Zinkblende wird bereits in der Arbeit von L. J. Spencer, South African occurences of willemite. Mineral. Mag. Dezember 1927, Vol. **XXI**, No. 119, pp. 388, erwähnt.

[56] Siehe Chr. Palache, Die Phosphoreszenz der Mineralien von Franklin Furnace. Amer. Mineralog. **13**, 330 (1928).

[57] P. Ramdohr u. C. v. Websky, Wurtzitkristalle und Zwillinge. N. Jb. f. Min. Monatshefte 1933, Abt. A. 65 (1943).

mit gelber Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Eigene Untersuchungen, die gemeinsam mit Herrn Schroll auch unter Zuhilfenahme des Fluoreszenzmikroskops an Anschliffen durchgeführt wurden, ergaben noch bei folgenden Vorkommen deutliche Lumineszenzerscheinungen: Hellbraune Zinkblende von Türnitz, Niederösterreich, und Dirstentritt in Nordtirol (Trias). Lichtbraune Zinkblende im Kalkgestein von Jaucken, Kärnten — Leuchtfarbe orangerot.

Bräunliche mit Bleiglanz verwachsene Blende von Schemnitz: gelbe Lumineszenz. Hellgelbe Zinkblende von Kangerdluarsuk, Grönland: gelbliche Fluoreszenz.

Außerdem leuchtet der sogenannte Brunckit[58] aus Peru — nach neueren Untersuchungen von J. Zemann[59] nicht anders als eine sehr feinkörnige Zinkblende — mit 2% Cd, 0,4% MnO hellgelb.

Datolith.

Bereits in einer früheren Arbeit[60] wurden Datolithe im Zusammenhang mit der blauen Fluoreszenz des zweiwertigen Europiums untersucht, ohne daß nähere Daten bekanntgegeben wurden.

Es konnte damals bei geschmolzenen Datolithen eine blaue Fluoreszenzbande beobachtet werden, die höchstwahrscheinlich dem zweiwertigen Europium zuzuschreiben ist. Diese blaue Bande tritt bei manchen Datolithen, z. B. bei amerikanischen Vorkommen, bereits im Naturzustand auf, kann aber durch reduzierendes Schmelzen verstärkt werden. Sehr reine farblose alpine Datolithe (aus dem Gebiet des Habachtales) zeigen auch nach dem Schmelzen keinerlei Fluoreszenz. Folgende Vorkommen wurden untersucht:

Bergenhill, New Jersey: mit anderen Zeolithen auf basischem Gestein nur schwache blaue Fluoreszenz.

Westfield, Massachusetts: größere etwas grünliche Kristalle, deutliche blaue Fluoreszenz (bei Tieftemperatur verstärkt).

Hudson Co, New Jersey; mit Desmin: bläulich.

[58] R. Herzenberg, Brunckit von Cercapuquio westl. Cerro des Pasco. Zbl. f. Min. A. S. 373 (1938).

[59] J. Zemann, „Brunckit"-Kryptokristalline Zinkblende. Tschermaks min. u. petr. Mitt. **1**. 417 (1950).

[60] H. Haberlandt u. A. Köhler, Lumineszenzuntersuchungen an Feldspaten und anderen Mineralien mit Seltenen Erden. Chem. der Erde **13**. 363 (1940).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Seiseralpe (Südtirol): dumpfblau, kann durch Schmelzen verstärkt werden. Nach Radiumbestrahlung blaue Thermolumineszenz.

Kratzenberg im Habachtal (Salzburg): eine Paragenese mit Bergkristall, Chlorit, Titanit; ohne jegliche Fluoreszenz auch nach Schmelzung.

Synthetische Versuche mit reinem Datolithpulver vom Habachtal (Salzburg), das nach dem Schmelzen keine blaue Fluoreszenz aufweist, mit Zusatz von etwa 1×10^{-3} g Europium pro Gramm Substanz ergaben im Gasgebläseofen Schmelzen, welche hellweiß im ultravioletten Licht leuchten. Bei Beobachtung des Fluoreszenzspektrums erkennt man undeutlich eine rote, dem dreiwertigen Europium zugehörige Bande neben einer Bande im Blau, die dem zweiwertigen Europium entspricht. Schmelzspritzer leuchten hingegen tiefblau, in denen offenbar das Europium in wesentlich geringerer Konzentration vorhanden ist. Die Schmelzen natürlicher blau leuchtender Datolithe fluoreszieren nur ganz schwach blau und dürften einen Europiumgehalt von weniger als 1×10^{-5} g Europium pro Gramm Substanz besitzen.

Skapolith und Sodalith.

Bereits im Jahre 1934 wurde von mir beim Skapolith[61] und im Jahre 1935 beim Sodalith[62], insbesondere nach dem Glühen und bei niedrigen Temperaturen, ein eigenartiges Fluoreszenzspektrum mit einem Gitterwerk von äquidistanten Linien, wie sie sonst nur bei Uranylverbindungen auftreten, beobachtet. Dieses Fluoreszenzspektrum wurde seinerzeit durch einen Urangehalt bedingt gedeutet, der auf Grund einer Radiumbestimmung durch Frau Dr. Blau im Radiuminstitut bei einem besonders hellgoldgelb leuchtenden Skapolith von Grenville in Kanada auch indirekt nachgewiesen erschien[63]. Unabhängig von diesen Untersuchungen hatte auch Ei. Iwase[64] das Fluoreszenzspektrum eines kanadischen Skapolithes einer näheren Prüfung unterzogen und führte die eigenartige

[61] H. Haberlandt, Fluoreszenzanalyse von Mineralien. Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wissensch. Wien, math.-naturw. Kl. IIa, **143**, 11 (1934).

[62] H. Haberlandt, Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten und anderen Mineralien. Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wissensch. Wien, IIa, **144**, 663 (1935).

[63] H. Haberlandt u. A. Köhler, Fluoreszenzanalyse von Skapolithen. Chemie d. Erde **9**, 143 (1934).

[64] Ei. Iwase, Luminescence of Scapolite from North Burgess, Canada Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. No. 734, Vol. **33**, 299 (1937).

Struktur des Fluoreszenzspektrums ebenfalls auf einen Urangehalt zurück. In einer weiteren Arbeit[65] führt Ei. Iwase seine Untersuchungen bei zwei kanadischen Skapolithen von Grenville und North Burgess mit einem verschiedenen Gehalt der zwei Hauptkomponenten Mejonit $Ca_4Al_6\ Si_6O_{24}\ CO_3$ und Marialith $Na_4Al_3\ Si_9O_{24}Cl$ durch, wobei er einen engen Zusammenhang zwischen der Lage der schmalen Banden und der chemischen Zusammensetzung der betreffenden Skapolithe aufzeigen konnte. Die Banden liegen bei dem Skapolith von Grenville mit einem Gehalt von Mejonit 70% und Marialith 30% (Gordon[66] hat den Gehalt irrtümlich zu Me 30%, Ma 70% angegeben) bei längeren Wellen als bei dem Skapolith von North Burgess mit einem Gehalt von ungefähr 40% Mejonit und 60% Marialith.

Ähnlich liegen auch die Uranylbanden beim Kalziumuranylazetat gegenüber dem Natriumuranylazetat nach längeren Wellen verschoben, worauf Ei. Iwase hingewiesen hat. Obzwar alle diese Beobachtungen auf eine Uranylverbindung als Aktivator schließen lassen, konnte eine quantitative Untersuchung des Urangehaltes mit Hilfe der Natriumfluoridmethode durch Herrn Dr. Fr. Hernegger merkwürdigerweise kein Uran nach vorheriger Trennung (vor allem vom Silizium) nachweisen. Neuerliche Prüfungen ergaben folgende Ergebnisse. Beim Einschmelzen des Mineralpulvers in die Natriumfluoridperle zeigt sich im Gegensatz zu früheren Befunden keine typische Uranfluoreszenz. Auch nach Abrauchen des feinstkörnigen Minerals durch reine Flußsäure, wobei die gelbe Fluoreszenz mit Ausnahme eines bläulichweiß leuchtenden Randes[67] beim Rückstand zerstört wurde, konnte durch Einschmelzen in die Natriumfluoridperle keinerlei Uranfluoreszenz erzielt werden.

Hingegen hatte schon Fr. Hernegger bemerkt, daß beim Einschmelzen seiner aufgearbeiteten Rückstände in der Natriumfluoridperle eine rötliche Fluoreszenz auftritt, wie sie durch bestimmte

[65] Ei. Iwase, On the Fluorescence Spectrum and Composition of Scapolite Scient. Pap. of the Inst. of Phys. and Chem. Res. No. 953, Vol. **37**, 58 (1940).

[66] S. G. Gordon, The American Mineralogist **14**, 362 (1929).

[67] Eine spektrographische Aufnahme dieser Zone, die durch Herrn Schroll in dankenswerter Weise mit einem Quarzspektrographen Q 24 im gerichtsmedinischen Institut durchgeführt wurde, ergab das Vorhandensein von Borlinien, die auch im Mineral selbst neben Blei nachgewiesen werden konnten. In gleicher Weise wurde Bor und Blei auch in anderen Skapolith- und Sodalithvorkommen mit einem ähnlichen Fluoreszenzspektrum festgestellt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Schwefelverbindungen bewirkt wird. Eine solche Fluoreszenz läßt sich künstlich durch Einschmelzen von Natriumthiosulfat im Natriumfluorid erzielen, wenn man nicht zu lange erhitzt. Eine mehr gelbe bis orangegelbe Fluoreszenz erhielt ich beim Einschmelzen von Schwefelpulver in borsäurehaltigem Glas, besonders unter Zusatz von Natriumchlorid; auch im Kalziumnitrat. Allerdings konnte auf keinerlei Weise die merkwürdige Struktur wie im Fluoreszenzspektrum der natürlichen Minerale hervorgerufen werden, die, abgesehen von der Ähnlichkeit mit der Struktur bei Uranylverbindungen, vielleicht mit den Banden bei Molekülspektren verglichen werden kann.

Folgende Hinweise bei den Skapolithen selbst deuten auf die Wirksamkeit einer Schwefelverbindung (Borsulfid?) für die Fluoreszenz hin. 1. Das Auftreten von Schwefelwasserstoff beim Pulvern des Skapoliths von Grenville. 2. Das Gebundensein der hellgelben Fluoreszenz an solche Skapolithe, die offenbar Sulfid-Schwefel enthalten, da Karbonatskapolithe (mit CO_3 statt Cl, z. B. von Pargas, Finnland) auch durch Erhitzung nicht zum Leuchten gebracht werden können. Ähnlich liegt der Fall bei den Sodalithen[68] und auch beim Hauyn, die beide Schwefel enthalten, soferne sie das orangegelbe Leuchten zeigen.

Uranmineralien.

Folgende Uranmineralien sind im filtrierten ultravioletten Licht leuchtfähig, wobei gewöhnlich im Fluoreszenzspektrum die für den UO_2-Komplex charakteristische Struktur mit äquidistanten Banden charakteristisch ist.

Autunit, Uranocircit, Uranospinit,
Uranothallit,
Schroeckingerit (Dakeit),
Uranhaltiger Glasopal,
Adamin,
Evansit (Bolivarit),
Beta-Uranotil und andere Gieder der Uranotilgruppe.

In einer im Druck befindlichen Arbeit wurde gemeinsam mit F. Scheminzky und Fr. Hernegger[69] eine Einteilung der fluoreszierenden Uranmineralien nach ihrer charakteristischen

[68] Sogenannter Hackmannit ($Na_8Al_6Si_6O_{24}S_2$ neben Cl_2).
Siehe H. D. Miser and J. Glass, Fluorescent Sodalite and Hackmannite from Magnet Cove, Arkansas. Amer. Mineralogist **26**. 437 (1941).

[69] Diese Arbeit wird in Spectrochimica Acta 1950 erscheinen.

Bandenlage im Fluoreszenzspektrum in 5 Gruppen vorgenommen, und zwar:

1. Gruppe:

Uranhaltiger Glasopal.
Mit etwas anderer Bandenlage: Adamin, Evansit.

2. Gruppe:

Autunit, Uranocircit, Uranospinit.

3. Gruppe:

Uranotil, Beta-Uranotil.

4. Gruppe:

Uranothallit,
Schroeckingerit (Dakeit).

5. Gruppe:

Uranopilit, Gelber Leuchter ohne deutliche Bandenstruktur bei gewöhnlicher Temperatur.

In einer gemeinsamen Arbeit mit Fr. Hernegger[70, 71] wurden verschiedene uranylhaltige Glasopale, ferner ein Adamin, Evansit und andere Mineralien auf einen Gehalt an Uran untersucht. Bei den Glasopalen handelt es sich ausschließlich um pegmatitische Vorkommen in Vergesellschaftung mit Autunit, Uranotil u. a. Das einzige mir bekanntgewordene Vorkommen hydrothermaler Entstehung ist eines aus dem Gebiet von Badgastein in Vergesellschaftung mit Gips und Kalkspat ohne Autunit, dafür mit verschiedenen Uransilikaten von Uranotilcharakter in kleinsten Spuren. Ein schön hellgrün leuchtender Glasopal von Sementina-Bellinzona in der Schweiz, der mir vom Polytechnikum in Zürich durch Herrn Professor Parker freundlichst zur Untersuchung überlassen wurde, zeigt ebenfalls deutlich das Uranyl-Bandenspektrum, das sich deutlich von dem Fluoreszenzspektrum des als Begleitmineral vorkommenden Autunits unterscheidet.

[70] H. Haberlandt u. Fr. Hernegger, Uranbestimmungen an Glasopalen und anderen Mineralien mit Hilfe der Fluoreszenzanalyse. Wiener Sitz. Ber. II a. **155**. 359 (1947).

[71] Vgl. dazu auch: H. Meixner, Fluoreszenzanalytische, optische und chemische Beobachtungen an Uranmineralien. Chemie d. Erde **12**. Bd., 433 (1940).

Eine gute Übersicht über eine Reihe von Uranmineralien gibt eine Arbeit von H. Yagoda, The Localization of Uranium and Thorium Minerals in Polished Section. Amer. Mineralogist 31, 87 (1946).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Verschiebung der Bandenlagen erfolgt in erster Linie wahrscheinlich durch den Anionenanteil des Grundmaterials, vielleicht auch durch den Hydratwasseranteil in einer noch nicht bekannten Art und Weise. Während bei den von uns unterschiedenen Gruppen 1—4 die äquidistanten Uranylbanden im Fluoreszenzspektrum auftreten, zeigt die 5. Gruppe (Uranopilit) erst bei der Temperatur der flüssigen Luft die Bandenaufgliederung. Es wird von uns vermutet, daß dieses verschiedene Verhalten mit dem verschiedenen Aufbau dieser Uranminerale, nämlich einerseits nur mit dem UO_2-Komplex und andererseits mit einem UO_2- und UO_3-Komplex beim Uranopilit, in Zusammenhang steht.

Jedenfalls steht soviel fest, daß Uranmineralien von ähnlichem chemischem Aufbau auch gleiches oder ähnliches Fluoreszenzspektrum aufweisen.

Diese Arbeit wurde durch eine Subvention der Akademie der Wissenschaften in Wien unterstützt, wofür ihr mein herzlichster Dank ausgesprochen sei. Eine Reihe ausländischer und inländischer Forscher haben mir in dankenswerter Weise Arbeitsmaterial zukommen lassen, so die Herren: Prof. H. Backlund (Uppsala), Prof. P. Quencel und Frl. Gavonne Laurent (Stockholm), Dr. J. Glass (Washington), J. K. Marsh (Oxford), Prof. Parker (Zürich), Prof. Huttenlocher (Bern).

Außerdem sei von der Werksdirektion der Bleiberger Bergwerks-Union Herrn Dipl.-Ing. A. Steiner und Dr. L. Kostelka; vom Wiener Naturhistorischen Museum Herrn Hofrat Prof. H. Michel und Dr. A. Schiener; ferner Herrn Ingenieur K. Matz, Herrn Ing. K. Kontrus und Herrn A. Berger in Mödling für Materialbeschaffung bestens gedankt. Herrn Prof. A. Gatterer (Rom), Herrn Dozenten F. X. Mayer und Herrn E. Schroll bin ich für die Durchführung der spektrographischen Aufnahmen zu größtem Dank verpflichtet. Durch das Entgegenkommen von Frau Prof. B. Karlik und Herrn Dr. F. Hernegger vom Wiener Radiuminstitut konnte die Bestrahlung einiger Mineralproben vorgenommen werden.

Herrn Prof. K. Przibram verdanke ich manche wichtige Anregung.

Zusammenfassung.

Es werden eine Reihe neuer Lumineszenzbeobachtungen, zumeist im filtrierten ultravioletten Licht, bei Fluoriten und anderen Mineralien (Apatit, Scheelit, Zirkon, Kalzit, Sulfate, Zinkblende,

Datolith, Skapolith sowie Sodalith und Uranminerale) durchgeführt, wobei folgende neue Ergebnisse erzielt wurden.

Fluorite aus der Umgebung von Badgastein zeigen im allgemeinen das gelbgrüne Tieftemperaturleuchten, wie es für alpine Fluorite mit Vormacht an zweiwertigem Ytterbium eigentümlich ist. Doch zeigt sich daneben auch das blaue Europiumleuchten, insbesondere bei solchen Fluoriten, welche in Verbindung mit syenitischen Gneisen stehen. Auch hinsichtlich der Thermolumineszenz läßt sich eine Differentiation der Seltenen Erden feststellen. Beim Apatit werden eine Reihe von Vorkommen mit Linien der dreiwertigen Seltenen Erden im Fluoreszenzspektrum neu angeführt, wobei solche mit einer blauen, dem zweiwertigen Europium zugehörigen Bande in ihrem Fluoreszenzspektrum besonders gekennzeichnet sind und auch geochemisch einer besonderen hydrothermalen Bildungsstufe angehören. Die verschiedenen Scheelite lassen sich gemäß der Einteilung in einer früheren Arbeit in verschiedene Typen gliedern, die entsprechend den vorhandenen dreiwertigen Seltenen Erden in ihren Fluoreszenzspektren auch geochemisch verschiedenen Bildungsbereichen entsprechen. Ein umfangreiches Material von Kalkspaten wird systematisch in bezug auf einen Gehalt an Seltenen Erden und Mangan auf Grund der Lumineszenzspektren untersucht und eine Reihe neuer Vorkommen ausfindig gemacht, die besonders nach dem Glühen Samarium und Dysprosium aufzeigen und auch einen Gehalt an Neodym besitzen, der auf Grund einer eigentümlichen violetten Färbung und des Absorptionsspektrums festgestellt werden kann. Beim Kalkspat und auch bei den Sulfaten (Baryt u. a.) lassen sich bestimmte Zusammenhänge zwischen der Lumineszenz und der Sukzessionsfolge bzw. Trachtentwicklung auf hydrothermalen Erzlagerstätten feststellen, während beim Zirkon das Fluoreszenzspektrum von verschiedenen Fundorten ähnlich ist und zumeist Dysprosiumlinien neben einer wahrscheinlich dem zweiwertigen Samarium zugehörigen roten Bande aufweist.

Zinkblenden mit gelber und gelbroter Lumineszenz im ultravioletten Licht werden von verschiedenen alpinen Fundorten neu angegeben. Auch wird eine bei natürlichen Zinkblenden bisher unbekannte Lumineszenz von blauer bis violetter Leuchtfarbe bei einem Vorkommen von Kreuth in Kärnten aufgezeigt. Beim Datolith ist eine blaue Fluoreszenzbande im ultravioletten Licht für Vorkommen in Verbindung mit basischen Ergußgesteinen charakteristisch, welche auf Grund von Schmelzversuchen durch einen Gehalt an zweiwertigem Europium bedingt ist. Die eigentümliche Struktur im Fluoreszenzspektrum bei schwefelhaltigen Skapolithen und

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Sodalithen wird in Hinblick auf die von verschiedenen Forschern gemachte Annahme eines Urangehaltes als Ursache näher geprüft. Ein solcher Urangehalt konnte aber nicht nachgewiesen werden, hingegen ist mit Sicherheit Schwefel und ein spektrographisch nachweisbarer Bor- und Bleigehalt vorhanden. Es sieht aus, als ob ein Molekülspektrum vorliegen würde. Bei den fluoreszierenden Uranmineralien läßt sich gemäß der Lage ihrer äquidistanten Banden im Fluoreszenzspektrum eine Aufgliederung in 5 Gruppen vornehmen, wobei besonders der Anionenanteil und das Hydratwasser von Bedeutung ist.

Zusatz bei der Korrektur:

Nach einer Arbeit von Ei. Iwase: Studies on fluorescent uranium scapolite found in Korea. (Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo. Chem. Ed. **23**. 328 [1944]) gibt es auch einen karbonathaltigen Skapolith mit dem uranylähnlichen Fluoreszenzspektrum.